

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat

(c) 2004 EPO. All rts. reserv.

18183001

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 2002237463 A2 20020823 <No. of Patents: 002>

**MANUFACTURING METHOD AND DEVICE OF SEMICONDUCTOR ELEMENT**  
(English)

Patent Assignee: SEKISUI CHEMICAL CO LTD

Author (Inventor): SHIMONISHI KOJI; EGUCHI YUJI

IPC: \*H01L-021/205; B01J-019/08; C23C-016/503; C23C-016/509; C23C-016/515;  
C23C-016/517; H01L-031/04; H05H-001/46

CA Abstract No: 137(12)178208J

Derwent WPI Acc No: G 02-736516

Language of Document: Japanese

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date	
JP 2002237463	A2	20020823	JP 2001226885	A	20010727	(BASIC)
JP 2002237480	A2	20020823	JP 2001200835	A	20010702	

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 2001226885	A	20010727
JP 2000229322	A	20000728
JP 2000369491	A	20001205
JP 2001200835	A	20010702
JP 2000369489	A	20001205

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

07368966     \*\*Image available\*\*

MANUFACTURING METHOD AND DEVICE OF SEMICONDUCTOR ELEMENT

PUB. NO.:        2002-237463    [JP 2002237463    A]

PUBLISHED:       August 23, 2002 (20020823)

INVENTOR(s):    SHIMONISHI KOJI  
                         EGUCHI YUJI

APPLICANT(s):   SEKISUI CHEM CO LTD

APPL. NO.:       2001-226885    [JP 2001226885]

FILED:           July 27, 2001 (20010727)

PRIORITY:        2000-229322 [JP 2000229322], JP (Japan), July 28, 2000  
                         (20000728)

                         2000-369491 [JP 2000369491], JP (Japan), December 05, 2000  
                         (20001205)

INTL CLASS:     H01L-021/205; B01J-019/08; C23C-016/503; C23C-016/509;  
                         C23C-016/515; C23C-016/517; H01L-031/04; H05H-001/46

#### ABSTRACT

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method and a device for easily manufacturing a thin film by continuously generating uniform glow discharge plasma under pressure near atmospheric pressure for performing glow discharge plasma treatment stably at manufacturing the thin film in a manufacturing process of a semiconductor element.

**SOLUTION:** Feed gas is introduced between counter electrodes under pressure near atmospheric pressure in a laminate formation process of the semiconductor element, and a pulsive electric field is applied between counter electrodes for changing the feed gas into the glow discharge plasma and for forming the thin film in the manufacturing method of the semiconductor element.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-237463

(P 2 0 0 2 - 2 3 7 4 6 3 A)

(43) 公開日 平成14年 8 月23日 (2002. 8. 23)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード (参考)
H01L 21/205		H01L 21/205	4G075
B01J 19/08		B01J 19/08	H 4K030
C23C 16/503		C23C 16/503	5F045
16/509		16/509	5F051
16/515		16/515	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全11頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-226885 (P 2001-226885)	(71) 出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(22) 出願日	平成13年 7 月27日 (2001. 7. 27)	(72) 発明者	下西 弘二 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2000-229322 (P2000-229322)	(72) 発明者	江口 勇司 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
(32) 優先日	平成12年 7 月28日 (2000. 7. 28)	(74) 代理人	100106596 弁理士 河備 健二
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願2000-369491 (P2000-369491)		
(32) 優先日	平成12年12月 5 日 (2000. 12. 5)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

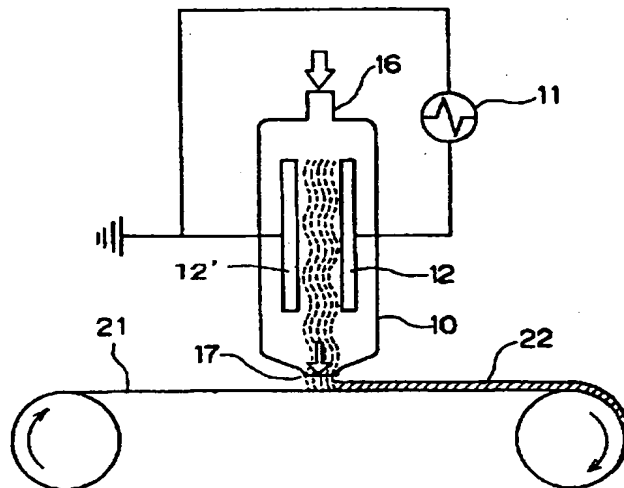
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体素子の製造方法及び装置

(57) 【要約】

【課題】 半導体素子の製造工程における薄膜の製造において、大気圧近傍の圧力下で均一なグロー放電プラズマを継続して発生させ、安定してグロー放電プラズマ処理を行う方法を用いて、薄膜を容易に製造する方法及びその装置の提供。

【解決手段】 半導体素子の積層体成形工程において、大気圧近傍の圧力下で対向電極間に原料ガスを導入し、該対向電極間にパルス状の電界を印加することにより原料ガスをグロー放電プラズマ化させ、薄膜を形成することを特徴とする半導体素子の製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体素子の積層体成形工程において、大気圧近傍の圧力下で対向電極間に原料ガスを導入し、該対向電極間にパルス状の電界を印加することにより原料ガスをグロー放電プラズマ化させ、薄膜を形成することを特徴とする半導体素子の製造方法。

【請求項2】 パルス状の電界が、電圧立ち上がり時間が $100\mu\text{s}$ 以下、電界強度が $10\sim 1000\text{kV/cm}$ であることを特徴とする請求項1に記載の半導体素子の製造方法。

【請求項3】 対向電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、一の電極と該固体誘電体との間又は該固体誘電体同士の間には基材を配置し、当該基材表面に薄膜を形成することを特徴とする請求項1又は2に記載の半導体素子の製造方法。

【請求項4】 一の電極にガス吹き出し口を備えた固体誘電体容器を配置し、当該ガス吹き出し口に対向させて他の電極を設け、当該ガス吹き出し口と他の電極との間に基材を配置し、当該ガス吹き出し口からプラズマ化された原料ガスを連続的に排出させ、基材表面に薄膜を形成することを特徴とする請求項1又は2に記載の半導体素子の製造方法。

【請求項5】 対向電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、一の電極と該固体誘電体との間又は該固体誘電体同士の間でプラズマ化された原料ガスを基材に吹き付け、当該基材表面に薄膜を形成することを特徴とする請求項1又は2に記載の半導体素子の製造方法。

【請求項6】 対向電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、一の電極と該固体誘電体との間又は該固体誘電体同士の間でプラズマ化された原料ガスを基材に吹き付ける際、基材に電界をかけることで、基材表面にプラズマ状ガスを選択的に誘導し、当該基材表面に薄膜を形成することを特徴とする請求項1又は2に記載の半導体素子の製造方法。

【請求項7】 対向電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、一の電極と該固体誘電体との間又は該固体誘電体同士の間には基材を配置し、当該電極間にパルス電界を印加するようになされていることを特徴とする半導体素子の製造装置。

【請求項8】 ガス吹き出し口を備えた固体誘電体容器が配設された接地電極、及び、当該ガス吹き出し口に対向して設けられた他の電極を有し、当該ガス吹き出し口から原料ガスを連続的に排出させるようになされており、当該接地電極と当該他の電極との間にパルス電界を印加するようになされていることを特徴とする半導体素子の製造装置。

【請求項9】 ガス導入口とガス吹き出し口とを備えた容器内で、対向電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該対向電極間にパルス電界を印加する

ようになされ、一の電極と該固体誘電体との間又は該固体誘電体同士の間でプラズマ化された原料ガスが連続的にガス吹き出し口から排出され、基材に吹き付けるようになされていることを特徴とする半導体素子の製造装置。

【請求項10】 電極間に印加されるパルス電界の立ち上がり時間及び立ち下がり時間が $100\mu\text{s}$ 以下であり、かつ、電界強度が $10\sim 1000\text{kV/cm}$ であることを特徴とする請求項7～9のいずれか1項に記載の半導体素子の製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体素子における薄膜積層体を常圧プラズマCVD法により形成する半導体素子の製造方法及び製造装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 通常、半導体素子の一般的構成としては、図1に示すように、基板1、シリコン膜2、ソース電極3、ドレイン電極4、層間絶縁体5、ゲート電極6、パシベーション膜（保護膜）7等からなっている。ここで、基材としては、ガラス基板又はウェーハ基板等からなり、電極としては、Al、Cu等の金属又は金属化合物等からなり、パシベーション膜及び層間絶縁体としては、酸化珪素、窒化珪素、炭化珪素等からなり、シリコン層としては、a-Si層及びa-SiにP、B、As、Ge等をドーピングした材料等からなっている。

【0003】 半導体素子は、これらの上記材料を要求機能に応じて組み合わせ、基材等の洗浄後、その上に電極、絶縁膜、シリコン層等の薄膜を形成し、さらにドーピング、アニール、レジスト処理（例えば、塗布、現像、ベーキング、レジスト剥離等）を行い、続いて露光・現像、エッチング等を繰り返す複雑な工程により製造されている。これらの製造工程においては、絶縁膜の形成、保護膜の形成、電極の形成、シリコン膜の形成等の薄膜形成が重要であり、その形成方法として、主にプラズマ処理方法が用いられている。

【0004】 薄膜の形成法としては、一般に、低圧プラズマCVD、常圧熱CVD、蒸着、スパッタリングなどがある。また、これまでの常圧プラズマCVDは、ヘリウム雰囲気下など、ガス種が限定されていた。例えば、ヘリウム雰囲気下で処理を行う方法が特開平2-48626号公報に、アルゴンとアセトン及び／又はヘリウムからなる雰囲気下で処理を行う方法が特開平4-74525号公報に開示されている。

【0005】 しかし、上記方法はいずれも、ヘリウム又はアセトン等の有機化合物を含有するガス雰囲気中でプラズマを発生させるものであり、ガス雰囲気が限定される。さらに、ヘリウムは高価であるため工業的には不利であり、有機化合物を含有させた場合には、有機化合物自身が被処理体と反応する場合が多く、所望する表面改

10

20

30

40

50

質処理が出来ないことがある。

【0006】さらに、従来の方法では、処理速度が遅く工業的なプロセスには不利であり、また、プラズマ重合膜を形成させる場合など、膜形成速度より膜分解速度の方が早くなり良質の薄膜が得られないという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題に鑑み、半導体素子の製造工程における薄膜の製造において、大気圧近傍の圧力下で均一なグロー放電プラズマを継続して発生させ、安定してグロー放電プラズマ処理を行う方法を用いて半導体素子上に、薄膜を容易に製造することができる方法及びその装置を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、大気圧条件下で安定した放電状態を実現できる放電プラズマ法により、簡便に薄膜を形成できることを見出し、本発明を完成させた。

【0009】すなわち、本発明の第1（請求項1の発明）は、半導体素子の積層体成形工程において、大気圧近傍の圧力下で対向電極間に原料ガスを導入し、該対向電極間にパルス状の電界を印加することにより原料ガスをグロー放電プラズマ化させ、薄膜を形成することを特徴とする半導体素子の製造方法である。

【0010】また、本発明の第2（請求項2の発明）

は、パルス状の電界が、電圧立ち上がり時間が $100\mu\text{s}$ 以下、電界強度が $10\sim 1000\text{ kV/cm}$ であることを特徴とする第1の発明に記載の半導体素子の製造方法である。

【0011】また、本発明の第3（請求項3の発明）

は、対向電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、一の電極と該固体誘電体との間又は該固体誘電体同士の上に基材を配置し、当該基材表面に薄膜を形成することを特徴とする第1又は2に記載の半導体素子の製造方法である。

【0012】また、本発明の第4（請求項4の発明）

は、一の電極にガス吹き出し口を備えた固体誘電体容器を配置し、当該ガス吹き出し口に対向させて他の電極を設け、当該ガス吹き出し口と他の電極との間に基材を配置し、当該ガス吹き出し口からプラズマ化された原料ガスを連続的に排出させ、基材表面に薄膜を形成することを特徴とする第1又は2に記載の半導体素子の製造方法である。

【0013】また、本発明の第5（請求項5の発明）

は、対向電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、一の電極と該固体誘電体との間又は該固体誘電体同士の間でプラズマ化された原料ガスを基材に吹き付け、当該基材表面に薄膜を形成することを特徴とする第1又は2の発明に記載の半導体素子の製造方法である。

【0014】また、本発明の第6（請求項6の発明）

は、対向電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、一の電極と該固体誘電体との間又は該固体誘電体同士の間でプラズマ化された原料ガスを基材に吹き付ける際、基材に電界をかけることで、基材表面にプラズマ状ガスを選択的に誘導し、当該基材表面に薄膜を形成することを特徴とする第1又は2の発明に記載の半導体素子の製造方法である。

【0015】また、本発明の第7（請求項7の発明）

は、対向電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、一の電極と該固体誘電体との間又は該固体誘電体同士の上に基材を配置し、当該電極間にパルス電界を印加するようになされていることを特徴とする半導体素子の製造装置である。

【0016】また、本発明の第8（請求項8の発明）

は、ガス吹き出し口を備えた固体誘電体容器が配設された接地電極、及び、当該ガス吹き出し口に対向して設けられた他の電極を有し、当該ガス吹き出し口から原料ガスを連続的に排出させるようになされており、当該接地電極と当該他の電極との間にパルス電界を印加するようになされていることを特徴とする半導体素子の製造装置である。

【0017】また、本発明の第9（請求項9の発明）

は、ガス導入口とガス吹き出し口とを備えた容器内で、対向電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該対向電極間にパルス電界を印加するようになされ、一の電極と該固体誘電体との間又は該固体誘電体同士の間でプラズマ化された原料ガスが連続的にガス吹き出し口から排出され、基材に吹き付けるようになされていることを特徴とする半導体素子の製造装置である。

【0018】また、本発明の第10（請求項10の発明）

は、電極間に印加されるパルス電界の立ち上がり時間及び立ち下がり時間が $100\mu\text{s}$ 以下であり、かつ、電界強度が $10\sim 1000\text{ kV/cm}$ であることを特徴とする第7～9のいずれかの発明に記載の半導体素子の製造装置である。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の半導体素子の薄膜の製造

は、大気圧近傍の圧力下でパルス状の電界を印加することにより発生するプラズマを利用して原料ガスを励起、分解する常圧プラズマによる方法であって、より詳しくは、対向電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該対向電極間に基材を配置し、当該電極間に電界を印加することによりグロー放電プラズマ処理を行う方法、一の電極にガス吹き出し口を備えた固体誘電体容器を配置し、電極間に電界を印加し、当該ガス吹き出し口から励起された原料ガスを連続的に排出して基材の処理を行う方法及び当該電極間で発生した励起原料ガスを基材に吹き付ける方法である。また、印加される電界がパルス化されたものであり、電圧立ち上がり時間が1

00  $\mu$ s 以下、電界強度が10~1000 kV/cm等になされていることを特徴とする常圧放電プラズマ処理方法及び装置である。

【0020】大気圧近傍の圧力下では、ヘリウム、ケトン等の特定のガス以外は安定してプラズマ放電状態が保持されずに瞬時にアーク放電状態に移行することが知られているが、パルス化された電界を印加することにより、アーク放電に移行する前に放電を止め、再び放電を開始するというサイクルが実現されていると考えられる。

【0021】大気圧近傍の圧力下においては、本発明のパルス化された電界を印加する方法によって、初めて、ヘリウム等のプラズマ放電状態からアーク放電状態に至る時間が長い成分を含有しない雰囲気において、安定して放電プラズマを発生させることが可能となる。

【0022】なお、本発明の方法によれば、プラズマ発生空間中に存在する気体の種類を問わずグロー放電プラズマを発生させることが可能である。公知の低圧条件下におけるプラズマ処理はもちろん、特定のガス雰囲気下の大気圧プラズマ処理においても、外気から遮断された密閉容器内で処理を行うことが必須であったが、本発明のグロー放電プラズマ処理方法によれば、開放系、あるいは、気体の自由な流失を防ぐ程度の低気密系での処理が可能となる。

【0023】さらに、大気圧での処理により高密度のプラズマ状態を実現出来るため、連続処理等の半導体素子の製造プロセスを行う上で大きな意義を有する。上記高密度のプラズマ状態の実現には、本発明が有する2つの作用が関係する。

【0024】第1に、電界強度が10~1000 kV/cmで、立ち上がり時間が100  $\mu$ s 以下という、急峻な立ち上がりを有するパルス電界を印加することにより、プラズマ発生空間中に存在する気体分子が、効率よく励起する作用である。立ち上がりが遅いパルス電界を印加することは、異なる大きさを有するエネルギーを段階的に投入することに相当し、まず低エネルギーで電離する分子、すなわち、第一イオン化ポテンシャルの小さい分子の励起が優先的に起こり、次に高いエネルギーが投入された際にはすでに電離している分子がより高い準位に励起し、プラズマ発生空間中に存在する分子を効率よく電離することは難しい。これに対して、立ち上がり時間が100  $\mu$ s 以下であるパルス電界によれば、空間中に存在する分子に一斉にエネルギーを与えることになり、空間中の電離した状態にある分子の絶対数が多く、すなわちプラズマ密度が高いということになる。

【0025】第2に、ヘリウム以外のガス雰囲気のプラズマを安定して得られることにより、ヘリウムより電子を多くもつ分子、すなわちヘリウムより分子量の大きい分子を雰囲気ガスとして選択し、結果として電子密度の高い空間を実現する作用である。一般に電子を多く有す

る分子の方が電離しやすい。前述のように、ヘリウムは電離しにくい成分であるが、一旦電離した後はアークに至らず、グロープラズマ状態で存在する時間が長いいため、大気圧プラズマにおける雰囲気ガスとして用いられてきた。しかし、放電状態がアークに移行することを防止できるのであれば、電離しやすい、質量数の大きい分子を用いるほうが、空間中の電離した状態にある分子の絶対数を多くすることができ、プラズマ密度を高めることができる。従来技術では、ヘリウムが90%以上存在する雰囲気下以外でのグロー放電プラズマを発生することは不可能であり、唯一、アルゴンとアセトンとからなる雰囲気中でsin波により放電を行う技術が特開平4-74525号公報に開示されているが、本発明者らの追試によれば、実用レベルで安定かつ高速の処理を行えるものではない。また、雰囲気中にアセトンを含むため、親水化目的以外の処理は不利である。

【0026】上述のように、本発明は、ヘリウムより多数の電子を有する分子が過剰に存在する雰囲気、具体的には分子量10以上の化合物を10体積%以上含有する雰囲気下において、はじめて安定したグロー放電を可能にし、これによって表面処理に有利な、高密度プラズマ状態を実現するものである。

【0027】上記大気圧近傍の圧力下とは、1.333  $\times 10^4 \sim 10.664 \times 10^4$  Paの圧力下を指す。中でも、圧力調整が容易で、装置が簡便になる9.331  $\times 10^4 \sim 10.397 \times 10^4$  Paの範囲が好ましい。

【0028】本発明のプラズマ処理方法の第1（請求項3の発明）は、一対の対向電極を有し、当該電極の対向面の少なくとも一方に固体誘電体が設置されている装置において行われる。プラズマが発生する部位は、上記電極の一方に固体誘電体を設置した場合は、固体誘電体と電極との間、上記電極の双方に固体誘電体を設置した場合は、固体誘電体同士の間空間である。この固体誘電体と電極との間又は固体誘電体同士の間に基材を配置して処理を行う。

【0029】例えば、図2に表面処理を行う装置の一例を示す。この装置においては上部電極12と下部電極13の電極対向面が固体誘電体によって被覆されており、上部電極12と下部電極13との間の空間に放電プラズマが発生する。容器10は、原料ガス導入口16、ガス排気口19を備えており、原料ガスは、原料ガス供給部161から原料ガス導入口16を通して放電プラズマ発生空間に供給され、ガス排気口19から容器10の外に排気される。本処理においては、発生した放電プラズマに接触した部位が処理されるので、図2の例では被処理体15の上面が処理される。被処理体の両面に処理を施したい場合は放電プラズマ発生空間に被処理体を浮かせて設置すればよい。

【0030】原料ガスは、プラズマ発生空間に均一に供

給されることが好ましく、図2の装置では、原料ガス導入口16にガス流の整流機構を有し、また、ガス排気口19から排気することによって、プラズマ発生空間のガス流れを均一化している。

【0031】上記容器10の材質としては、例えば、樹脂、ガラス等が挙げられるが、特に限定されない。電極と絶縁のとれた構造になっていれば、ステンレス、アルミニウム等の金属を用いることも出来る。

【0032】上記電極としては、例えば、銅、アルミニウム等の金属単体、ステンレス、真鍮等の合金、金属間化合物等からなるものが挙げられる。上記対向電極は、電界集中によるアーク放電の発生を避けるために、対向電極間の距離が略一定となる構造であることが好ましい。この条件を満たす電極構造としては、例えば、平行平板型、円筒対向平板型、球対向平板型、双曲面对向平板型、同軸円筒型構造等が挙げられる。

【0033】上記固体誘電体は、電極の対向面の一方又は双方に設置される。この際、固体誘電体と設置される側の電極が密着し、かつ、接する電極の対向面を完全に覆うようにする。固体誘電体によって覆われずに電極同士が直接対向する部位があると、そこからアーク放電が生じるためである。

【0034】上記固体誘電体の形状は、シート状でもフィルム状でもよいが、厚みが0.01~4mmであることが好ましい。厚すぎると放電プラズマを発生するのに高電圧を要し、薄すぎると電圧印加時に絶縁破壊が起こりアーク放電が発生しやすいためである。

【0035】上記固体誘電体の材質としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック、ガラス、二酸化珪素、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン等の金属酸化物、チタン酸バリウム等の複酸化物、及びこれらの複層化したもの等が挙げられる。

【0036】また、上記固体誘電体は、比誘電率が2以上(25℃環境下、以下同じ)であることが好ましい。比誘電率が2以上の誘電体の具体例としては、ポリテトラフルオロエチレン、ガラス、金属酸化膜等を挙げることができる。さらに高密度の放電プラズマを安定して発生させるためには、比誘電率が1.0以上の固定誘電体を用いることが好ましい。比誘電率の上限は特に限定されるものではないが、現実の材料では18,500程度のものが知られている。比誘電率が1.0以上の固体誘電体としては、例えば、酸化チタニウム5~50重量%、酸化アルミニウム50~95重量%で混合された金属酸化物皮膜、または、酸化ジルコニウムを含有する金属酸化物皮膜からなるが好ましい。

【0037】上記電極間の距離は、固体誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ、プラズマを利用する目的等を考慮して適宜決定されるが、0.1~50mmであることが好ましく、より好ましくは5mm以下である。50mmを

超えると、均一な放電プラズマを発生させ難い。

【0038】また、本発明のプラズマ処理方法の第2(請求項4の発明)は、一の電極(接地電極)にガス吹き出し口を備えた固体誘電体容器を配設し、当該ガス吹き出し口に対向させて他の電極を設け、当該ガス吹き出し口と他の電極との間に被処理基材を配置し、当該ガス吹き出し口から原料ガスを連続的に排出させると同時に、当該一の電極と当該他の電極との間に電界を印加することによって放電プラズマを発生させる処理方法である。

【0039】例えば、図3は、発生電極間から吹き出した励起ガスをを用いた放電プラズマ処理装置の一例の断面を示す図である。図3中、11は電源を表す。12は印加側電極を表す。13は他の電極を表す。14は固体誘電体容器を表す。15は被処理基材を表す。16は固体誘電体容器に原料ガスを導入するガス導入口を表す。17はガス吹き出し口を表す。18は一の電極と他の電極との間隔を変更する治具を表す。

【0040】本発明の固体誘電体容器を用いる方法においては、固体誘電体容器14に原料ガスが導入された状態で、電極12と電極13との間に電界を印加することによって固体誘電体容器14内部で放電プラズマを発生させる。固体誘電体容器14内部の気体は、ガス吹き出し口17から被処理基材15に向けて吹き出され、プラズマ状態に励起された原料ガスの成分が被処理基材15の表面に接触して基材の処理がなされる。よって、固体誘電体容器14と基材15との相対位置を変化させて、基材の処理位置を変えることが出来、簡便な装置、かつ、少量の原料ガスにより、大面積基材の処理や、部分指定処理が可能となる。

【0041】上記電源11は、パルス電界を印加できるようになされているものである。上記の範囲の立ち上がり時間及び立ち下がり時間、電界強度のパルス電界を印加することにより、大気圧近傍の条件下及び低温下において安定した放電状態を実現することが出来る。このようなパルス電界の詳細については後述する。

【0042】上記一の電極12、他の電極13の形状としては特に限定されず、図示の平板型形状の他に、円筒型、球体型等の曲面型形状等が挙げられる。

【0043】上記放電空間の中心部から固体誘電体容器14の内部、ガス吹き出し口17の中心部を通り、他の電極13に到る距離は、固体誘電体容器14の肉厚や材質、基材15の肉厚や材質、印加電圧の大きさ等により適宜決定されるが、好ましくは、0.5~30mmである。30mmを超えると、高電圧が必要になり、放電状態がアーク放電に移行しやすくなり、均一な表面処理がしにくくなる。

【0044】本発明で使用される固体誘電体容器14の形状としては特に限定されず、例えば、方形、円筒状、球状等が挙げられる。

【0045】上記固体誘電体容器14には、一の電極12が配設されている。図4、5は、一の電極と固体誘電体容器の配設の例を示す図である。固体誘電体容器14が方形の場合には、ガス吹き出し口17が設けられている面以外の面に一の電極12を配設してもよい。一の電極12が配設される固体誘電体容器14の面の肉厚としては、0.03～30mmが好ましい。0.03mm未満であると、高電圧印加時に絶縁破壊が起こりアーク放電が生じることがある。

【0046】上記固体誘電体容器14は、ガス導入口16とガス吹き出し口17とを備えるものである。ガス吹き出し口17の形状としては特に限定されず、例えば、スリット状のもの、多数の孔からなるもの、固体誘電体容器が形成する突端状のもの等が挙げられる。図6、7、8は、ガス吹き出し口17の例を示す図である。

【0047】また、本発明の固体誘電体容器は、図3に示すガス導入口を備えた形態以外に、固体誘電体容器自身がガス貯蔵能を有するものであってもよい。

【0048】図3の治具18は、他の電極13とガス吹き出し口17との間隔を自在に変更することができるものである。治具18により、例えば、被処理基材15が大面積状物である場合、他の電極13とガス吹き出し口17との間隔を一定に保持しながら連続的に移動して表面処理することができ、基材15の一部のみを処理する場合、他の電極13とガス吹き出し口17との間隔を自在に変更して連続的な表面処理、部分的な表面処理等を行うことができる。ただし、ガス吹き出し口17と被処理基材15との間の間隔が長すぎると、空気と接触する確率が高くなり処理効率が落ちるので注意を要する。

【0049】また、本発明のプラズマ処理方法の第3（請求項5の発明）は、対向電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、一の電極と該固体誘電体又は該固体誘電体同士の間で励起された原料ガスを基材に吹き付け、当該基材表面に薄膜を形成する方法である。

【0050】例えば、図9に装置の一例を示す。ガス導入口16とガス吹き出し口17を備えた容器10内で、対向電極12、12'の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、一方の電極と該固体誘電体又は該固体誘電体同士の間で励起された原料ガスが矢印方向に連続的に排出され、ガス吹き出し口17からロールで移動しているフィルム状又は板状基材21の表面に吹き付けられ基材上に薄膜22を形成する。

【0051】この方法による薄膜形成では、被成膜物である半導体素子等は、直接高電界プラズマ空間にさらされることが無く、表面のみにプラズマ状態のガスを選び、薄膜形成を行うので電氣的熱的負担が軽減された好ましい方法である。

【0052】また、本発明の第3の方法においては、基材に電界をかけることで、基材表面にプラズマ状ガスを選択的に誘導して薄膜を形成することができる（請求項

6の発明）。上記電界としては、パルス状又は高周波電界、連続波、定電界負荷（一定の電圧にするなど）などを挙げることができる。例えば、図10に示すように、基材21に電源11を接続し、パルス電界等を加えることができる。

【0053】以下、本発明のパルス電界について説明する。図11にパルス電圧波形の例を示す。波形(a)、(b)はインパルス型、波形(c)はパルス型、波形(d)は変調型の波形である。図11には電圧印加が正負の繰り返しであるものを挙げたが、正又は負のいずれかの極性側に電圧を印加するタイプのパルスを用いてもよい。また、直流が重畳されたパルス電界を印加してもよい。本発明におけるパルス電界の波形は、ここで挙げた波形に限定されず、さらに、パルス波形、立ち上がり時間、周波数の異なるパルスを用いて変調を行ってもよい。上記のような変調は高速連続表面処理を行うのに適している。

【0054】上記パルス電界の立ち上がり時間及び立ち下がり時間は、100 $\mu$ s以下であり、好ましくは10 $\mu$ s以下である。100 $\mu$ sを超えると放電状態がアークに移行しやすく不安定なものとなり、パルス電界による高密度プラズマ状態を得られにくくなる。また、立ち上がり時間及び立ち下がり時間が短いほどプラズマ発生の際のガスの電離が効率よく行われるが、40ns未満の立ち上がり時間のパルス電界は実現しにくい。より好ましくは50ns～5 $\mu$ sである。なお、ここでいう立ち上がり時間とは、電圧（絶対値）が連続して増加する時間、立ち下がり時間とは、電圧（絶対値）が連続して減少する時間を指すものとする。

【0055】また、パルス電界の立ち下がり時間も急峻であることが好ましく、立ち上がり時間と同様の100 $\mu$ s以下のタイムスケールであることが好ましい。パルス電界発生技術によっても異なるが、例えば本発明の実施例で使用した電源装置では、立ち上がり時間と立ち下がり時間とが同じ時間に設定できる。

【0056】上記パルス電界の電界強度は、10～1000kV/cmであり、好ましくは20～300kV/cmである。電界強度が10kV/cm未満であると処理に時間がかかりすぎ、1000kV/cmを超えるとアーク放電が発生しやすくなる。

【0057】上記パルス電界の周波数は、0.5kHz以上であることが好ましい。0.5kHz未満であるとプラズマ密度が低いため処理に時間がかかりすぎる。上限は特に限定されないが、常用されている13.56MHz、試験的に使用されている500MHzといった高周波帯でも構わない。負荷との整合のとり易さや取り扱い性を考慮すると、500kHz以下が好ましい。このようなパルス電界を印加することにより、処理速度を大きく向上させることができる。

【0058】また、上記パルス電界におけるひとつのパ



ルス継続時間は、 $200\mu\text{s}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $3\sim 200\mu\text{s}$ である。 $200\mu\text{s}$ を超えるとアーク放電に移行しやすくなる。ここで、ひとつのパルス継続時間とは、図11中に例を示してあるが、ON、OFFの繰り返しからなるパルス電界における、ひとつのパルスの連続するON時間を言う。

【0059】以上の特徴から、本発明の装置は、半導体素子の製造において、ガス種類の変更、電界条件の変更、成膜環境を変更すること等により、基板上に、それぞれ、電極形成、層間絶縁膜形成、パシベーション膜形成（保護膜）、Si膜形成等の薄膜形成が可能となる。

【0060】例えば、電極膜形成用の原料ガスとして、Al、Cu、Si、Ti、Sn等の金属の金属-水素化合物、金属-ハロゲン化合物、金属アルキル化合物等の原料ガス、例えば有機アルミニウム化合物ガス等を用いて金属膜を形成することができる。また、層間絶縁膜等の金属酸化物薄膜用としては、金属-水素化合物、金属-ハロゲン化合物、アルキル金属化合物等と酸素あるいはアルコールガス等の原料ガスを用いて、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 等の金属酸化物薄膜を形成することができる。層間絶縁膜の内の最終絶縁膜であるパシベーション膜用としては、主として窒化珪素膜を形成するガス、例えばシラン系ガスと窒素含有ガス等を用いてSi、N、膜等を形成することができる。さらに、Si系膜用ガスとしては、Si-水素系ガス、Si-ハロゲン系ガス、Si-フッ素系ガス、例えば、シラン、ジシラン等を用いアモルファスSi膜、ポリSi膜、Si-C膜等の薄膜が形成され、シラン系ガスに $\text{GeH}_4$ 、 $\text{AsH}_3$ 、 $\text{B}_2\text{H}_6$ 等の不純物ガスを混合させることによりアモルファスSi層にP、B、As、Ge等がドーピングされた薄膜を形成することができる。

【0061】さらに、基材表面に電気的、光学的機能を与えることができ、特に、層間絶縁体及びパシベーション膜等の成膜は、IC回路、太陽電池、液晶ディスプレイのスイッチ等、その他の半導体装置にも適用可能である。

【0062】経済性及び安全性等の観点から、原料ガスが不活性ガスによって希釈された雰囲気中で処理を行うことが好ましい。不活性ガスとしては、例えば、ネオン、アルゴン、キセノン等の希ガス、窒素気体等が挙げられる。これらは単独でも2種以上を混合して用いてもよい。従来、大気圧近傍の圧力下においては、ヘリウムの存在下の処理が行われてきたが、本発明のパルス化された電界を印加する方法によれば、上述のように、ヘリウムに比較して安価なアルゴン、窒素気体中における安定した処理が可能である。

【0063】従来、大気圧近傍の圧力下においては、ヘリウムが大過剰に存在する雰囲気下で処理が行われてきたが、本発明の方法によれば、ヘリウムに比較して安価なアルゴン、窒素気体中における安定した処理が可能で

あり、さらに、これらの分子量の大きい、電子をより多く有するガスの存在下で処理を行うことにより、高密度プラズマ状態を実現し、処理速度を上げることが出来るため、工業上大きな優位性を有する。

【0064】原料ガスの不活性ガスとの混合比は、ガスの種類により適宜決定される。原料ガスの濃度が高すぎると成膜に寄与しない余分な反応が起こりやすくなるため、原料ガスの濃度は $0.001\sim 10$ 体積%とすることが好ましく、より好ましくは $0.001\sim 0.5$ 体積%である。

【0065】本発明のパルス電界を用いた大気圧放電では、全くガス種に依存せず、電極間において直接大気圧に放電を生じせしめることが可能であり、より単純化された電極構造、放電手順による大気圧プラズマ装置、及び処理手法でかつ高速処理を実現することができる。また、パルス周波数、電圧、電極間隔等のパラメータにより各薄膜に関する半導体素子処理パラメータも調整できる。さらに、印加パルス電界の形状及び変調を含む周波数制御により選択励起が可能であり、特定化合物の成膜速度を選択的に向上させたり不純物等の純度制御が可能である。

【0066】本発明のグロー放電プラズマ処理は、基材を加熱または冷却して行ってもよいが、室温下で充分可能であり、従来法の成膜温度より低温下で処理できるところに特徴がある。上記グロー放電プラズマ処理に要する時間は、印加電圧、原料ガスの種類および混合気体中の割合等を考慮して適宜決定される。

【0067】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0068】実施例1

図9のような平行平板型電極を用いた。電極12（ステンレス（SUS304）製、幅 $300\text{mm}\times$ 長さ $100\text{mm}\times$ 厚み $20\text{mm}$ ）と電極12'（ステンレス（SUS304）製、幅 $300\text{mm}\times$ 長さ $100\text{mm}\times$ 厚み $20\text{mm}$ ）に固体誘電体としてアルミナを $1\text{mm}$ の厚さに溶射して、 $2\text{mm}$ の間隔を置いて平行に設置し、吹き出し口から $5\text{mm}$ 離れた位置にポリイミドフィルム（大きさ： $100\times 100\text{mm}$ 、厚み： $50\mu\text{m}$ ）を被成膜基材として設置した。

【0069】油回転ポンプで装置内が $1.333\times 10^{-2}\text{Pa}$ になるまで排気を行った。次にアルゴンガスで装置内を $10.13\times 10^{-4}\text{Pa}$ にした後、原料ガスとして、シラン $0.1\%$ 、水素 $1\%$ をアルゴンガスにより希釈した混合ガスを導入管16から装置内に導入した。電極12と12'間に図11(a)のパルス波形を用い、パルス立ち上がり速度 $5\mu\text{s}$ 、周波数 $10\text{kHz}$ 、電圧 $V_{pp}20\text{kV}$ 、 $95\text{kPa}$ 下で成膜を行ったところ、フィルム上にアモルファスSi薄膜の生成を確認した。

このときの成膜速度は、30 nm/minであった。

#### 【0070】比較例1

実施例1において、印加電界として、150 MHzのsin波を使用し、キャリアガスとしてヘリウムを使用し、原料ガスとしてシラン0.1%と水素1%を混合して用いる以外は、実施例と同一にして、ポリイミドフィルム上にアモルファスSi薄膜の生成を行った。アモルファスSi薄膜の生成は、確認できたが、成膜速度は、6 nm/minであった。

#### 【0071】実施例2

図9の装置を用い、インライン成膜を行った。固体誘導体を被覆した電極を2 mmの間隔を置いて平行に設置し、原料ガスはTEOSを0.3%、酸素20%混入したアルゴンガスを使用し、実施例1と同じ条件でパルス電界を印加し、ガス吹き出し口17からステンレス基材にプラズマ化した原料ガスを吹き付けた。その結果、基材上にSiO<sub>2</sub>膜が形成されており、成膜速度は、100 nm/minであった。

#### 【0072】

【発明の効果】本発明のパルス電界を印加する半導体素子の製造方法によれば、大気圧近傍の圧力下において、ガス雰囲気を見わずに、安定して均一な放電プラズマを発生させることが出来るので、半導体素子に必要な電極、層間絶縁体、パシベーション膜、Si膜等のすべての薄膜を容易に形成できる。さらに、本発明の方法は、従来法の低圧法に比較し、設備コストを低くすることができる。また、ヘリウムのような高コストガスの代わりにアルゴン、窒素ガス等の低コストガスが使用できる、さらに、高密度プラズマによる高速成膜が可能であるので高速生産性を達成でき、短時間で高いレベルの処理が可能であり、特に、低温での処理が可能であるので、高速連続処理等の工業プロセスを行う上で大きな意義を有する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】半導体素子の構成を説明する図である。

【図2】本発明の放電プラズマ処理装置の一例を示す模式断面図である。

【図3】本発明の放電プラズマ処理装置の他の例を示す

模式断面図図である。

【図4】放電プラズマ処理装置の固体誘電体容器と一の電極の配置の一例の図である。

【図5】放電プラズマ処理装置の固体誘電体容器と一の電極の配置の一例の図である。

【図6】放電プラズマ処理装置のガス吹き出し口の一例の図である。

【図7】放電プラズマ処理装置のガス吹き出し口の一例の図である。

10 【図8】放電プラズマ処理装置のガス吹き出し口の一例の図である。

【図9】ガス吹き出し放電プラズマ処理装置の一例の図である。

【図10】ガス吹き出し放電プラズマ処理装置の一例の図である。

【図11】本発明のパルス電界の例を示す電圧波形図である。

#### 【符号の説明】

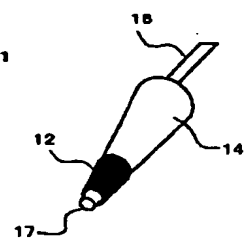
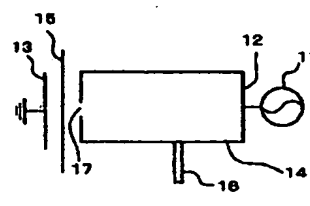
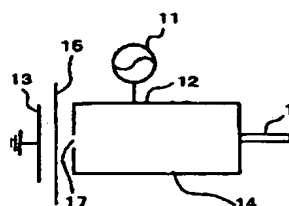
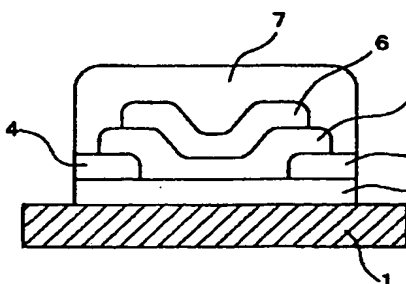
- 1 基板
- 2 シリコン膜
- 3 ソース電極
- 4 ドレイン電極
- 5 層間絶縁体
- 6 ゲート電極
- 7 パシベーション膜
- 10 容器
- 11 電源
- 12 上部電極
- 13 下部電極
- 14 固体誘電体容器
- 15 被処理体
- 16 原料ガス導入口
- 161 原料ガス供給部
- 17 ガス吹き出し口
- 18 治具
- 19 ガス排気口
- 21 基板
- 22 薄膜

【図1】

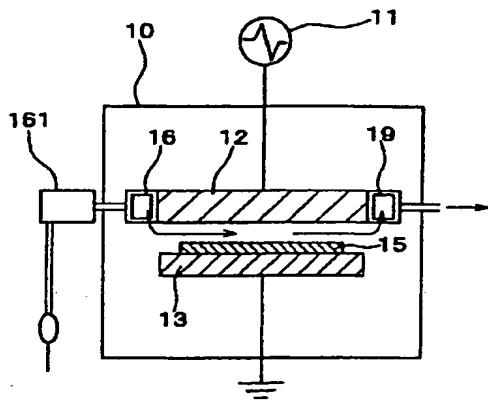
【図4】

【図5】

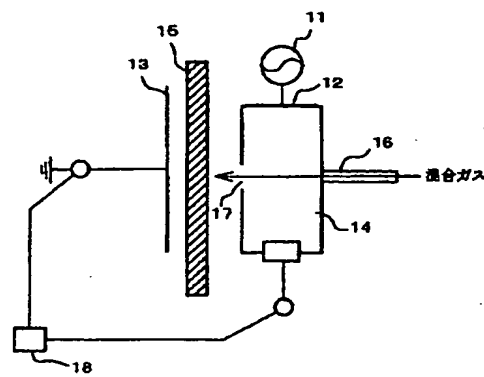
【図8】



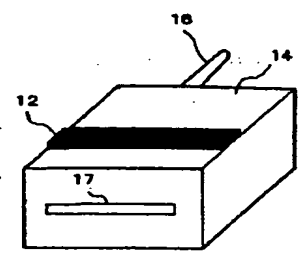
【図2】



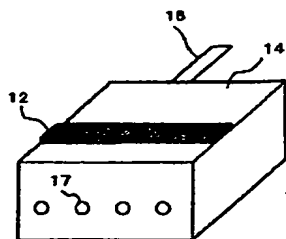
【図3】



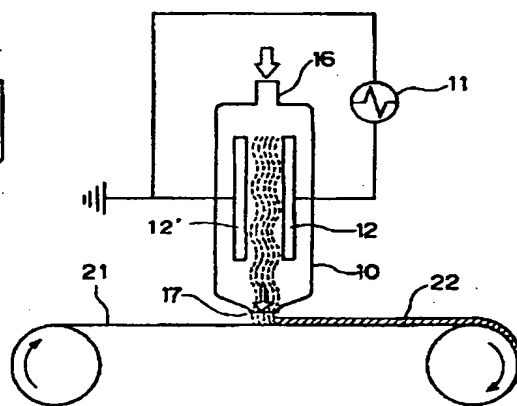
【図6】



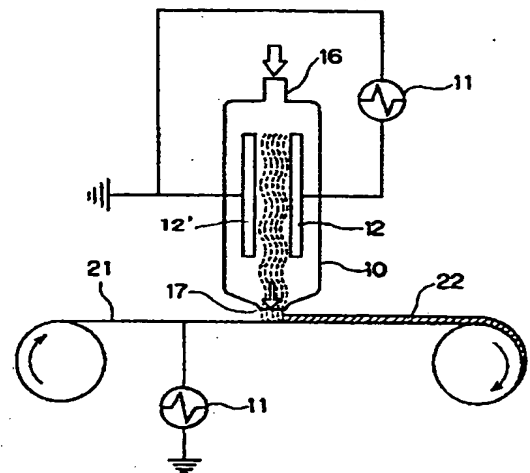
【図7】



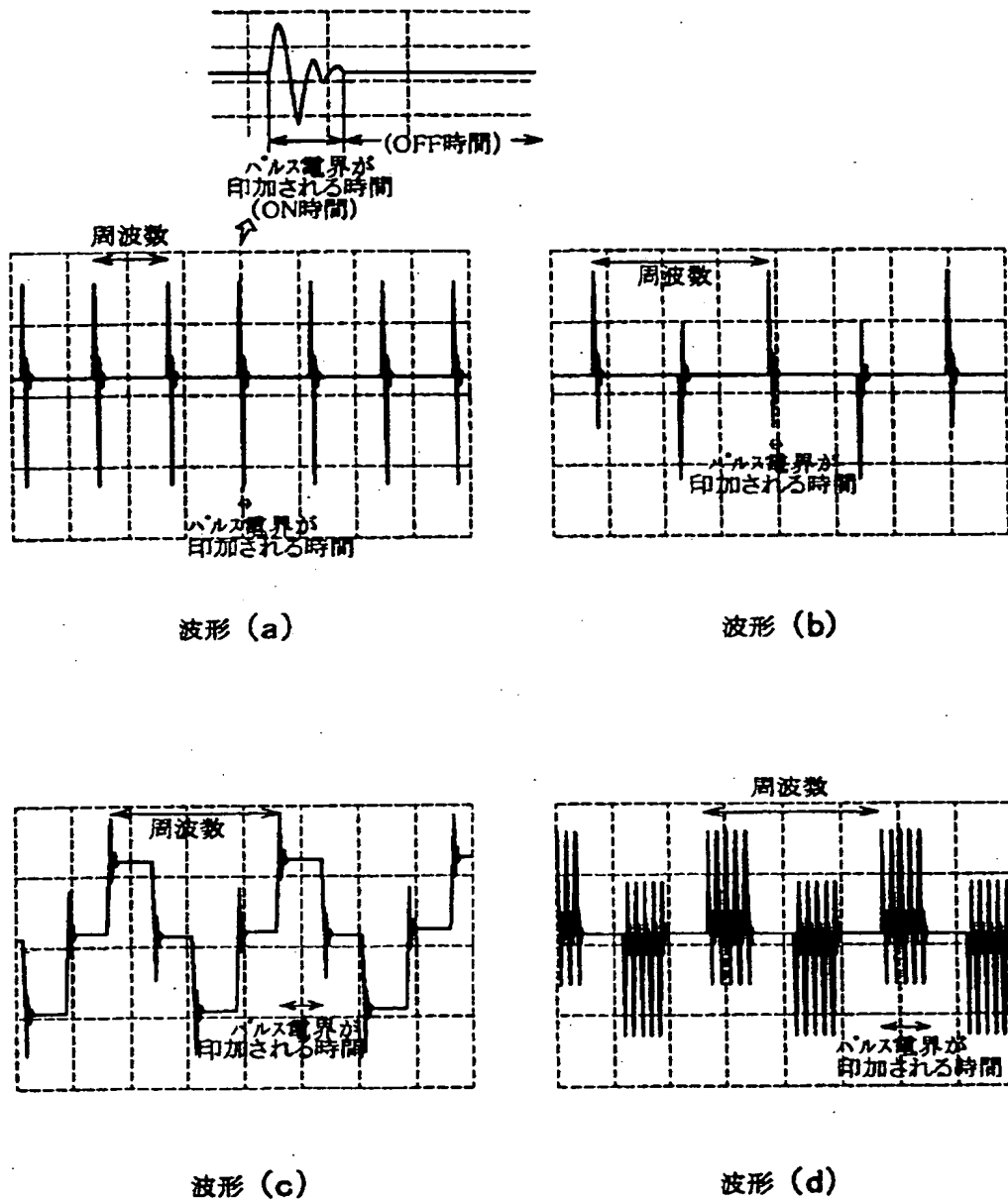
【図9】



【図10】



【図 11】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 2 3 C 16/517

C 2 3 C 16/517

H 0 1 L 31/04

H 0 5 H 1/46

M

H 0 5 H 1/46

H 0 1 L 31/04

V

Fターム(参考) 4G075 AA24 BC04 BD03 CA16 CA47  
CA63 DA01 DA02 DA18 EB01  
EB42 EC21 ED11 FC15  
4K030 AA06 AA09 AA14 AA16 AA17  
BA30 BA44 CA02 CA07 CA17  
FA01 FA03 GA14 HA07 JA09  
JA11 JA14 KA08 KA14 KA30  
KA32 KA46 LA12 LA15 LA16  
5F045 AA08 AB04 AB32 AC01 AC07  
AC11 AC16 AE29 DP22 EH04  
EH08 EH13 EH19  
5F051 AA05 CA15 CA23 CA35 CA40  
GA03 GA05